

**REGENERATION OF HETERO-POLYACID TYPE CATALYST****Publication number:** JP60232247**Publication date:** 1985-11-18**Inventor:** NAKAMURA ISAO; TSUNEKI HIDEAKI; UEJIMA RIKUO**Applicant:** NIPPON CATALYTIC CHEM IND**Classification:**

**- international:** *B01J27/28; B01J38/50; C07C57/05; B01J27/28; B01J38/00; C07C57/00; (IPC1-7): B01J27/28; B01J38/50; C07C57/05*

**- european:****Application number:** JP19840087834 19840502**Priority number(s):** JP19840087834 19840502**Report a data error here****Abstract of JP60232247**

**PURPOSE:** To regenerate a hetero-polyacid type catalyst, of which the activity is deteriorated, to a catalyst showing catalytic capacity same to or more than that of the initial catalyst with good reproducibility, by treating said deteriorated catalyst with a nitrogen-containing heterocyclic compound.

**CONSTITUTION:** A catalyst, which is an oxidation catalyst used in producing methacrylic acid by the catalytic gaseous phase oxidation of metacrolein and isobutylaldehyde, and contains hetero-polyacid such as molybdenic acid or molybdovanadic acid or a hetero-polyacid salt thereof in the composition thereof and is deteriorated in its activity, is dispersed in water without being isolated as compounds of respective constitutional elements while one or more of a nitrogen-containing heterocyclic compound selected from pyridine, piperidine, pyrimidine, quinoline, isoquinoline and derivatives thereof is added to the resulting dispersion to treat the deteriorated catalyst.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-232247

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)11月18日  
B 01 J 27/28 7059-4G  
38/50 7059-4G  
// C 07 C 57/05 6464-4H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ヘテロポリ酸系触媒の再生方法

⑯ 特 願 昭59-87834

⑰ 出 願 昭59(1984)5月2日

⑱ 発 明 者 中 村 伊 佐 夫 東大阪市森河内448番地  
⑱ 発 明 者 常 木 英 昭 大阪市東淀川区小松3丁目3番7号  
⑱ 発 明 者 植 嶋 陸 男 西宮市奥畑6番134号604  
⑲ 出 願 人 日本触媒化学工業株式 大阪市東区高麗橋5丁目1番地  
会社  
⑳ 代 理 人 山 口 剛 男

明 細 書

1. 発明の名称

ヘテロポリ酸系触媒の再生方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 接触気相反応により有機化合物を酸化するに際し使用する酸化触媒であつてその組成物中にモリブデン<sup>ドリ</sup>酸および/またはモリブドバナドリン酸なるヘテロポリ酸あるいはそれぞれのヘテロポリ酸塩を含んでなりかつ活性の劣化した当該触媒を水性媒体中に分散せしめ、含窒素ヘテロ環化合物で処理することを特徴とするヘテロポリ酸系触媒の再生方法。
- (2) 含窒素ヘテロ環化合物がビリジン、ピペリジン、ピペラジン、ピリミジン、キノリン、イソキノリンおよびこれらの化合物の誘導体よりなる群から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲(1)記載の方法。

3. 本発明の詳細な説明

本発明は、接触気相酸化反応において、活

性劣化した触媒の再生方法に関する。詳しく述べると本発明はメタクロレイン、インブチルアルデヒドまたはイソ酪酸などを接触気相酸化せしめメタクリル酸を製造する際に用いられるヘテロポリ酸系触媒において、これを連続して反応に供し、その結果活性の劣化した当該ヘテロポリ酸系触媒を反応管より取り出した後、触媒物質を構成する各々の元素の化合物を単離することなく、含窒素ヘテロ環化合物で処理することにより再び、賦活された触媒として調製することを経験とするヘテロポリ酸系触媒の再生方法に関する。

メタクロレイン、インブチルアルデヒドまたはイソ酪酸等をそれぞれ気相酸化しメタクリル酸を製造するに際し用いられる触媒としてリン-モリブデンあるいはリン-モリブデン-バナジウムの元素からなるヘテロポリ酸あるいはそれらの塩を主成分とする触媒が優れた効果を発揮することが一般に知られており、またそれに関する報告も数多く出されている。

一般に、工業的気相酸化反応は長期間連続して

特開昭60-232247(2)

行なうことが前提となつており、その間、触媒には多大な熱的負荷がかかるため物理的、化学的に好ましからざる変化が起こり、次第に反応の継続が困難になる。その結果、一定期間を過ぎると触媒を反応管から抜き出し、新たに調製した触媒を充填する必要がある、この際の触媒費は経済的に大きな負担になる。

このように気相酸化を工業的に連続して行なう場合、触媒寿命の延長方法あるいは使用後の触媒の回収・再活用方法等が経済的な観点から重要な課題となつており、それに関する研究が望まれてきた。

接触気相反応に使用することにより触媒活性の低下したヘテロポリ酸系触媒の回収および再生方法に関しては、既に、特開昭56-163755号および特開昭58-156351号各公報明細書に報告されているが、特開昭56-163755号の明細書によれば、活性劣化触媒から、その有効成分を化学的な方法で分離し再利用するものであり、工業の見地からすると経済的な方法とは言えない。

- 3 -

う簡単な操作を加えるのみで、この処理混合物から触媒として再び調製した場合、初期触媒と同等あるいはそれ以上の触媒性能を示す触媒に再生でき、また劣化触媒全量を簡単な方法でしかも再現性良く新たな触媒に調製し直すことができ、経済的にも非常に有利な方法となることを見出し本発明を完成するに至つた。

本発明の方法に従えば、劣化した触媒すべてを次の触媒調製の原料に供することができるとともに、すぐれた触媒性能を呈する特定の構造組成をもつた触媒に調製することができるという工業的な面から見れば非常に経済的価値があり、かつ信頼性の高いものであることがわかつた。

すなわち、本発明は以下の如く特定されうるものである。

(1) 接触気相反応により有機化合物を酸化するに際し使用する酸化触媒であつて、その組成物中にモリブドリン酸および／またはモリブドバナドリン酸なるヘテロポリ酸あるいはそれぞれのヘテロポリ酸塩を含んでなりかつ活性の劣化し

また特開昭58-156351号公報明細書では活性の劣化した触媒を反応器から取り出すことなく比較的低い温度で長時間水蒸気を通じることによる触媒の再生方法を提案しているが、触媒の活性は回復するもののメタクリル酸選択率は当初の性能に比べ格段に低く再生効果は十分ではない。

本発明者らは、先に述べた有機化合物の気相酸化に際し、ヘテロポリ酸系触媒を用いて、長期間連続反応を行ない、触媒活性が徐々に低下していく事実を認め、この活性の低下した触媒について種々の分析を行なつたところ、その比表面積が反応使用前の触媒のものに比べ減少し、しかもヘテロポリ酸化合物の構造が一部崩壊しているなど種々性能劣化の原因となる変化を確認した。

ここに、本発明者らは、活性劣化したヘテロポリ酸系触媒を工業的に有利にかつ経済性よく回収・再生利用する方法について鋭意検討した結果、活性劣化した触媒をそれぞれの構成元素の化合物として単離することなく該触媒を水に分散させ、これに含窒素ヘテロ環化合物を加え処理するとい

- 4 -

ふ当該触媒を水中に分散せしめ、含窒素ヘテロ環化合物で処理することを特徴とするヘテロポリ酸系触媒の再生方法。

(2) 含窒素ヘテロ環化合物がビリジン、ピペリジン、ピペラジン、ピリミジン、キノリン、インキノリンおよびこれらの化合物の誘導体よりなる群から選ばれた少なくとも1種である上記(1)記載の方法。

以下、詳しく本発明を説明する。

本発明が対象とするヘテロポリ酸系触媒としては、その組成物中にモリブドリン酸および／またはモリブドバナドリン酸なるヘテロポリ酸あるいは各々のヘテロポリ酸のアルカリ金属、アルカリ土類金属などの金属塩を含むものを主成分として含有する触媒が挙げられる。

また、本発明の再生処理に使用される含窒素ヘテロ環化合物としては、上記ヘテロポリ酸と塩を形成するものでしかも脱離可能な化合物が挙げられ、とくに好ましい含窒素ヘテロ環化合物として

- 5 -

- 6 -

特開昭60-232247(3)

は、ビリジン、ビペリジン、ビペラジン、ビリミジン、キノリン、インキノリンまたはこれらのアルキル置換誘導体であり、さらにこれら化合物の硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩といった無機塩類の使用は、触媒再生時の悪臭発生防止や、これら化合物の回収・再使用という面できわめて好都合となるものである。

本発明の再生方法を、触媒として、たとえばモリブドバナドリル酸の一部をルビジウムおよび/またはセシウムのようなアルカリ金属塩にしたものを主成分としたヘテロポリ酸系組成物を用い、また含酸素ヘテロ環化合物として、たとえばビリジンを用いた場合について述べると、まず公知の方法で調製したヘテロポリ酸系触媒を通常適用される反応温度よりかなり高い温度、すなわち380℃で、また空間速度も高めてメタクロレインの酸化反応を500時間連続して行ないかくして触媒に通常考えられる以上の大きな負荷をかけ触媒の劣化を強制的に促進させた。この劣化触媒を通常の反応条件下で反応したところメタクロレイン転

化率、メタクリル酸選択率いずれも劣化促進以前の触媒に比べかなり低下しており、またX線回折の測定結果では初期触媒には見られなかつた、三酸化モリブデンの回折線が現われ、モリブドバナドリル酸構造の崩壊現象が起つていることが認められた。またBET比表面積の測定結果ではその値が初期触媒の6割程度にまで低下しており化学的にも物理的にも大きな変化が起つており、これが触媒性能の劣化原因であることを突き止めた。

この劣化触媒を水に分散し所定量のビリジンを加え加熱攪拌後硝酸を加え酸性に調整し、えられたスラリーを蒸発乾燥し、成型した後揮発成分を除去するため100~300℃の範囲で乾燥した。次に不活性ガスたとえば、酸素、ヘリウム、アルゴン、炭酸ガス等の雰囲気中200~600℃の範囲で常圧もしくは減圧下ビリジンを完全に脱離せしめ、さらに空気気流中100~400℃の範囲で活性化を行ない再生触媒とした。また成型後の触媒物質を空気気流中で常温から400℃まで昇温処理するだけでも再生触媒とすることができる。

- 7 -

この再生触媒を用いメタクロレインの酸化を通常の条件下で行なつたところ、活性、選択性とも劣化促進テスト以前の新規に調製された触媒とほとんど同じ性能に回復していた。またこの再生触媒のX線回折測定の結果、劣化触媒に見られた三酸化モリブデンに帰属される回折線はまったく見られず、ヘテロポリ酸構造が再生されることがわかつた。しかもBET比表面積の測定結果でも初期触媒とほとんど同じ値を示し、本発明の再生方法により、劣化触媒が化学的、物理的にほぼ初期触媒と同等に再生されたことになる。

これに対して上記再生処理の際にビリジンを用いなかつた場合には、そのX線回折の測定結果では、三酸化モリブデンに帰属される回折線は消失せずまたBET比表面積も劣化触媒よりもむしろ小さくなり非常に好ましくない結果となつた。しかもメタクロレインの酸化においてもその性能は初期触媒に比べ非常に悪く、むしろ劣化触媒の性能を下回る結果となり、本発明方法による再生処理の効果がいかに大きいかがわかる。

- 9 -

- 8 -

ここで用いるビリジンの量については、初期触媒の組成により異なるが、劣化触媒の5~50重量%の範囲で使用できる。

また、ビリジン以外の本発明記載の含酸素ヘテロ環化合物についてもビリジン処理と同様の結果が認められた。

すなわち、本発明方法における含酸素ヘテロ環化合物による再生方法は、活性劣化の原因を根本的に改善し、劣化触媒をすぐれて高水準な初期の状態に戻すものであり、しかも回収触媒は全量をもそのまま再生に使用でき、工業的に非常に有利な方法であると言える。

以下実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によつて限定されるものではない。

なお実施例および比較例中のメタクロレイン転化率、メタクリル酸選択率およびメタクリル酸単収率については次の定義に従うものとする。

$$\text{メタクロレイン転化率(モル\%)} = \frac{\text{消費メタクロレインのモル数}}{\text{供給メタクロレインのモル数}} \times 100$$

- 10 -

特開昭60-232247(4)

$$\text{メタクリル酸 選択率(モル\%)} = \frac{\text{生成メタクリル酸のモル数}}{\text{消費メタクロレインのモル数}} \times 100$$

$$\text{メタクリル酸 単収率(モル\%)} = \frac{\text{生成メタクリル酸のモル数}}{\text{供給メタクロレインのモル数}} \times 100$$

また触媒の性能試験ならびに劣化促進試験は次に示す方法に従って行なつた。

#### 〔触媒性能試験〕

約5mmφ×5mmLの円柱型に成型した触媒40mlを内径20mmφのステンレス製U字管に充填し、所定の温度の溶融塩浴中に浸漬し、該管内に容量比でメタクロレイン：酸素：窒素：水＝1：3：36：10の原料混合ガスを空間速度1,000hr<sup>-1</sup>(NTP)で通過させた。

#### 〔劣化促進試験〕

触媒性能試験に供した触媒と同じもの250mlを内径20mmφのステンレス製U字管に充填し、380℃の溶融塩浴中に浸漬し、該管内に容量比でメタクロレイン：酸素：窒素：水＝2：6：32

：10の原料混合ガスを空間速度2000hr<sup>-1</sup>(NTP)で500時間連続して通過させた。

#### 実施例 1

加熱した水800mlにパラモリブデン酸アンモニウム353.2gとメタバナジン酸アンモニウム19.5gを溶解し攪拌した。この溶液にリン酸(85重量%)25.0gを加えつづいて硝酸(比重1.38)160mlと硝酸セシウム48.7gおよび硝酸銀2.83gを水200mlに溶かした溶液を加え攪拌下に加熱濃縮した。得られた粘度状物質を5mmφ×5mmLの円柱型に成型し250℃で乾燥後、空気気流中400℃で4時間焼成し酸素を除く金属元素の原子比でP:Mo:V:Cs:Ag＝1.3:12:1:1.5:0.1なる組成の触媒を得た。

X線回折(対照極Cu-Kα)の測定の結果からこの触媒はモリブドバナドリウム酸およびその一部金属塩を主成分とする組成のものであつた。この触媒の性能およびBET比表面積の測定結果を表-1に示す。

この触媒250mlを用いて劣化促進試験を500

- 11 -

時間連続して行なつたところ表-1に示す結果をえた。またX線回折の測定の結果、劣化促進試験後の触媒では初期触媒にはまったく見られなかつた2θ＝27.3、12.7、23.3および25.6度付近等に三酸化モリブデンに帰属される強い回折線が現われヘテロポリ酸構造が一部崩壊していることが認められた。

次にこの劣化触媒を用いて下記の方法により再生処理を行なつた。

劣化触媒50mlを水100mlに分散させ70℃に加熱攪拌した。これにピリジン5mlを加え70℃で15分間保持した後硝酸(比重1.38)5mlを加え、攪拌下に濃縮した。えられた粘土状物質を120℃で15時間乾燥した後、5mmφ×5mmLの円柱型に成型した。これを200℃で乾燥後、酸素気流中430℃で3時間、つづいて空気気流中400℃で2時間焼成し、再生触媒とした。再生触媒の性能およびBET比表面積の測定結果は表-1に示した様に初期触媒とほとんど同じ値を示した。またX線回折の測定の結果、劣化触媒に

- 13 -

- 12 -

見られた三酸化モリブデンによる2θ＝27.3、12.7、23.3および25.6度付近の回折線は消失しており初期触媒と同様の組成のものとなつていた。

反応温度 (℃)	メタクロレイン 酸化率(モル%)	メタクリル酸 生成率(モル%)	BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
280	84.1	62.7	3.1
280	48.4	31.1	2.0
280	83.4	63.0	3.2
280	47.8	29.2	1.9
初期触媒			
劣化促進試験 後の触媒			
再生触媒			
比較例1 再生触媒			

特開昭60-232247(5)

## 比較例 1

実施例1の劣化触媒50mlを用いてビリジンの使用量を零(ゼロ)とした以外は実施例1と同様の再生処理を行なった。X線回折の測定結果では、 $2\theta = 27.3$ 、 $12.7$ 、 $23.3$ および $25.6$ 度付近の三酸化モリブデンによる回折線は消失せず、また表-1に示した様に比表面積も非常に小さく、触媒性能の回復はまったく認められなかった。

## 実施例 2~3

実施例1の再生処理の際に使用したビリジンを同量のビペリジンあるいはビペラジンにかえた以外は実施例1と同様の方法で再生した。再生触媒の性能を表-2に示した。

表 - 2

実施例	使用した含窒素ヘテロ環化合物	反応温度(℃)	メタクロレイン転化率(モル%)	メタクリル酸選択率(モル%)	メタクリル酸単収率(モル%)
2	ビペリジン	280	82.9	74.9	62.1
3	ビペラジン	280	83.2	75.2	62.6

## 実施例 4

加熱した水800mlにパラモリブデン酸アンモニウム353.2gとメタバナジン酸アンモニウム9.75gを溶解し撹拌した。この溶液にビリジン80gとリン酸(85重量%)21.1gを加えつづいて硝酸(比重1.38)160mlと硝酸ルビジウム12.3g、硝酸タリウム31.1gおよび硝酸銅4.03gを水200mlに溶かした溶液を加え撹拌しながら加熱濃縮した。えられた粘土状物質を $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ の円柱状に成型し250℃で乾燥後、窒素気流中450℃で4時間、つづいて空気気流中400℃で2時間焼成し酸素を除く金属元素の原子比でP:Mo:V:Rb:Tl:Cu=1.1:1.2:

- 15 -

0.5:0.5:0.7:0.1なる組成の触媒をえた。X線回折の測定結果よりこの触媒の組成はモリブドバナドリッド酸およびその一部金属塩を主成分とするものであつた。

この触媒250mlを用いて劣化促進試験を行なった。初期触媒および劣化促進試験後の触媒の性能およびBET比表面積の測定結果を表-3に示した。またX線回折の測定の結果、劣化促進試験後の触媒では初期触媒にはまったく見られなかった三酸化モリブデンによる回折線が、 $2\theta = 27.3$ 、 $12.7$ 、 $23.3$ および $25.6$ 度付近等に認められヘテロポリ酸構造が一部分解していることが判明した。

次に、この劣化触媒を用いて下記の方法により再生処理を行なった。

劣化触媒50mlを水100mlに分散させ、70℃に加熱撹拌した。これに濃度2規定の硝酸水溶液33mlにキノリン5mlを溶解した溶液を加え70℃で20分間保持した後、撹拌下に加熱濃縮した。これを120℃で15時間乾燥した後、 $5\text{mm} \times$

- 16 -

$5\text{mm}$ の円柱状に成型し200℃で乾燥後、窒素気流中430℃で4時間、つづいて空気気流中400℃で3時間焼成し再生触媒とした。再生触媒の性能は表-3に示した様に初期触媒とほとんど同じ性能であつた。また比表面積も回復しており、X線回折の測定結果でも劣化触媒に見られた三酸化モリブデンによる回折線はまったく認められず、初期触媒と同じ組成に回復していることがわかつた。

## 比較例 2

実施例4の劣化触媒の再生処理の際にキノリンを用いない以外は実施例4と同様の再生処理を行なった。X線回折の測定結果では $2\theta = 27.3$ 、 $12.7$ 、 $23.3$ および $25.6$ 度付近等の回折線は消失せず、三酸化モリブデンの存在が認められた。また表-3に示した様に触媒性能および比表面積の回復はまったく認められなかった。

- 17 -

-311-

- 18 -

特開昭60-232247(6)

表 - 3

	反応温度 (℃)	メタクロレイン ン転化率 (モル%)	メタクリル酸 選択率 (モル%)	メタクリル酸 単収率 (モル%)	BET比表面 積 ( $m^2/g$ )
実施例4 初期炭様	290	90.8	88.4	80.3	3.9
、劣化促進試験 後の炭様	290	75.3	70.0	52.7	2.4
、再生炭様	290	92.1	87.0	80.1	4.1
比較例2 再生炭様	290	73.2	69.2	50.7	2.2

特許出願人 日本炭酸化学工業株式会社

代理人 山口 剛 男



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**